

На правах рукописи



НОВИКОВ Дмитрий Олегович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ УТИЛИЗАЦИИ
МЫШЬЯКОВИСТЫХ КЕКОВ МЕДНО-ЦИНКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель кандидат технических наук
Галкова Людмила Ивановна

Официальные оппоненты: Жуков Владимир Петрович,
доктор технических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории
окускования и физико-механических
испытаний, АО «Уралмеханобр»,
г. Екатеринбург

Лобанов Владимир Геннадьевич,
кандидат технических наук, доцент, доцент
кафедры металлургии цветных металлов,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Ведущая организация Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Уральский
государственный университет (НИУ)»,
г. Челябинск

Защита состоится «22» апреля 2022 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Салина Валентина Алексеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Проблема обезвреживания и утилизации мышьяксодержащих твердых отходов значима для многих предприятий цветной металлургии, где в производственном процессе при переработке руд и концентратов образуется большое количество токсичных тонкодисперсных побочных продуктов, в том числе пылей и кеков с повышенным (до 55 %) содержанием мышьяка, для длительного хранения которых нужны специальные меры предосторожности. По предварительным оценкам, при переработке 1 млн. т сульфидных медных и медно-цинковых концентратов поступление мышьяка на медеплавильные заводы России составляет 2000 т, что многократно превышает потребности в этом полуметалле. Несмотря на рост потребления мышьяка, главным образом в виде арсенида галлия, объем его добычи значительно превышает спрос. В таких условиях весьма актуальна задача не просто захоронения избыточного мышьяка, а скорее его «консервирования» в виде стабильных соединений с перспективой последующего использования.

Несмотря на то, что вопросу изучения свойств мышьяксодержащих материалов, а также разработке технологий, предупреждающих вымывание мышьяка из образующихся твердых отходов, с целью сокращения его поступления в гидросферу, уделено пристальное внимание и посвящено большое число работ, выбрать универсальное решение для их переработки весьма сложно. Сказанное предопределяет значимость проведения исследований, связанных с утилизацией отходов путем перевода мышьяка в малотоксичные, малорастворимые или минералоподобные соединения в компактных формах, а также их безопасному захоронению.

Структура сульфидных соединений определяет проявляемые ими свойства. Растворимость малотоксичных малорастворимых соединений зависит от состава, свойств и формы мышьяксодержащих фаз, что имеет особое значение при утилизации дисперсных токсичных отходов химико-металлургических производств. Накопленный экспериментальный и теоретический материал не дает однозначного представления о механизме стабилизации мышьяка, что требует проведения исследований в каждом конкретном случае.

Степень разработанности темы исследования

Среди исследований отечественных и зарубежных ученых, посвященных решению проблем утилизации мышьяка, широко известны работы Копылова Н.И., Каминского Ю.Д., Набойченко С.С., Мамяченкова С.В., Исабаева С.М., Гамаюровой В.С., а также Wang Q., Nazari A.M., Тридвелл Л.Дж. и др.

Большинство известных работ посвящено исследованиям возможности перевода мышьяка из промпродуктов металлургических переделов в отвалы нетоксичные материалы: шлаки, шпейзу, закладочные бетоны и т. д. Научные исследования по изучению сульфидов и их свойств ведут в Сибирском отделении РАН. Изучению технологических свойств мышьяксодержащих продуктов посвящены работы, выполняемые в Карагандинском химико-металлургическом институте (Казахстан), однако в них нет сведений по влиянию

нестехиометричности на свойства соединений. В ряде зарубежных публикаций высказывалась идея захоронения мышьяковистых материалов в местах добычи в виде устойчивых соединений. При этом рекомендации не были детально обоснованы. Известны сведения по оплавлению кека As_2S_3 с переводом его в компактную форму.

Несмотря на достаточно большой объем опубликованного материала по утилизации мышьяка, остается целый ряд вопросов, требующих дальнейшего изучения. Исследования по утилизации дисперсных мышьяковистых отходов путём трансформации в малорастворимые стабильные формы, пригодные к длительному хранению, не проводятся ни в России, ни за рубежом. Работы по изучению структуры мышьяковистых кеков, продуктов их термообработки, а также методов реагентного воздействия, обеспечивающего снижение их токсичности, остаются малоизученными.

Объект исследования – сульфидно-мышьяковистый кек медно-цинкового производства, природные сульфидные минералы мышьяка.

Предмет исследования – способы утилизации мышьяковистого кека медно-цинкового производства путем перевода мышьяка в малорастворимые соединения.

Цель работы – научное обоснование и разработка экологически безопасного способа утилизации мышьяковистых кеков медно-цинкового производства путем их перевода в формы длительного хранения.

Задачи исследования

- анализ распределения мышьяка по продуктам металлургического производства;
- оценка состава и структуры природных сульфидов мышьяка, а также дисперсного сульфидно-мышьяковистого кека металлургического производства;
- термодинамическое моделирование фазообразования при нагревании мышьяковистого кека с элементной серой и железом;
- изучение взаимодействия мышьяковистого кека с элементной серой и железом при нагревании;
- оптимизация и обоснование способа утилизации мышьяковистых кеков.

Научная новизна

1. Впервые установлены условия формирования экологически безопасных сульфидных форм мышьяка (As_2S_5 , $FeAsS$), обладающих допустимой растворимостью в растворах (≤ 5 мг/дм³), близких по составу к грунтовым водам, путем термообработки дисперсного сульфида мышьяка в оптимальном составе шихты, %: 9,0-9,5 $PbSO_4$; 80-85 As_2S_3 ; 4-4,5 CuS , с реагентами: элементной серой или порошкообразным железом;

2. Методом термодинамического моделирования рассчитаны равновесные составы сульфидной и газообразной фаз, образующихся при взаимодействии мышьяковистого кека с элементной серой и железом. Установлено влияние температуры, количества добавки элементной серы и железа, а также состава мышьяковистого кека на перевод мышьяка в малорастворимые соединения;

3. Разработана адекватная математическая модель, связывающая значения определяющих характеристик процесса остеклования мышьяковистого кека с

основными технологическими параметрами исходной системы, содержащей утилизируемый мышьяк, для оптимизации и обоснования режима получения малорастворимых форм мышьяка.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Выявлено распределение примесей мышьяка и сурьмы в действующей промышленной схеме переработки сульфидных медных концентратов, включающей автогенную плавку на штейн, конвертирование штейна и флотационное обеднение шлаков;

2. Показана эффективность термической обработки мышьяковистого кека, содержащего более 85 % дисперсного сульфида мышьяка, с добавлением элементной серы, приводящей к образованию малотоксичных стекловидных нестехиометрических сульфидов вида $As_2S_{4,6}$, обладающих высокой химической устойчивостью с минимально допустимой растворимостью в растворах, близких по составу к грунтовым водам;

3. Установлены корреляционные зависимости, описывающие влияние основных параметров (температура, расход реагентов, продолжительность процесса) термообработки смесей мышьяковистого кека с элементной серой и железом на степень перехода мышьяка в малорастворимые соединения;

4. Предложена и обоснована технология утилизации мышьяковистых кеков путем их перевода в формы длительного хранения.

Методология и методы исследования. В работе использованы современные методы химического (спектрометры Spectroflame Modula S и Bruker AXS S4 Explorer) и рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр Дрон 2.0 с высокотемпературной приставкой УВД-2000) анализов, оптической микроскопии (Olympus GX-51) и рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе (Carl Zeiss EV0 40), оснащенном SDD спектрометром INCA X-Act OXFORD Instruments и системой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии INCA Energy SEM, термического анализа на анализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter. Идентификация фаз по данным РФА проведена с использованием базы данных PDF-4, а анализ рентгенограмм - с использованием программы DIFWIN. Термодинамическое моделирование проведено с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu). Модельные эксперименты проведены с использованием нагревательных печей для высокотемпературных процессов, а также метода изотермической растворимости образцов в контролируемой по pH среде (метод TCLP).

Положения, выносимые на защиту

1. Научное обоснование возможности перевода сульфидов мышьяка в малорастворимые соединения путём их термообработки с добавками элементной серы и железа, выполненное по данным о составе и структуре природных сульфидных минералов мышьяка и промышленного мышьяковистого кека, а также по результатам термодинамического и экспериментального моделирования;

2. Обоснование и оптимизация нового способа утилизации мышьяковистых кеков медно-цинкового производства.

Достоверность полученных результатов базируется на использовании для экспериментов современного оборудования и установок, входящих в центр коллективного пользования «Урал–М», а также обновляемых баз данных и аттестованных методик измерений.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях: XXII Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы экологии», посвященная 150-летию со дня открытия периодической таблицы Менделеева (Тула, 2019); V конференция с международным участием и школой молодых учёных «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2020); IV и V конгрессы с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2019, 2021).

Личный вклад автора. Изложенные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены: анализ литературных данных, научно-теоретическое обоснование, формирование цели и задач, проведение лабораторных экспериментов и измерений, анализ и обобщение полученных данных, подготовка научных публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ, 4 статьи в сборниках научных трудов.

Связь диссертации с планами НИР

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН № 0396-2019-0007 в 2019-2021 гг. (АААА-А19-119021590008-6).

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов: п. 2 «Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных систем», п. 3 «Твердофазные процессы в металлургических системах», п. 4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 11 «Пирометаллургические процессы и агрегаты», п. 17 «Материало- и энергосбережение при получении металлов и сплавов», п. 18 «Формирование выбросов в металлургических агрегатах и технологические методы их подавления».

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунка, 29 таблиц, список использованных источников включает 139 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Благодарности:

Автор выражает благодарность своему первому научному руководителю доктору технических наук Селиванову Евгению Николаевичу, оказавшему большую помощь от выбора темы до практически полного завершения работы.

Благодарит доктора технических наук Мальцева Геннадия Ивановича за помощь в процессе подготовки и написании диссертационной работы.

Также автор благодарит коллектив лаборатории пирометаллургии цветных металлов за помощь в проведении испытаний с применением специализированного оборудования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, приведена общая характеристика работы, сформулированы цели и задачи, показана степень разработанности темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, проведена оценка достоверности результатов.

В первой главе, являющейся литературным обзором, описаны проблемы обезвреживания и утилизации мышьяксодержащих твердых отходов, выполнен обзор по производству и изменению рынка мышьяка, а также уделено внимание экологической безопасности. Рассмотрены виды и составы пылей цветной металлургии, способы их переработки для удаления мышьяка.

Актуальность проблемы утилизации мышьяка в цветной металлургии связана с необходимостью ликвидации накопленных отходов и упорядочением вывода мышьяка из технологических процессов. В условиях истощения природных ресурсов металлургические предприятия вынуждены работать на некондиционном сырье, имеющем высокое содержание примесей, в том числе мышьяка. Опасность для человека представляют соединения мышьяка в хвостохранилищах обогатительных фабрик, а также отходах металлургического производства (пыль, шламы, шлаки). Несмотря на то, что вопросу изучения свойств мышьяксодержащих материалов и разработке технологий их обезвреживания посвящено большое число работ, выбрать универсальное решение для технологии переработки весьма сложно.

Анализ литературных данных позволил выявить перспективное направление утилизации мышьяковистых отходов путем получения малорастворимых соединений в компактных формах, пригодных для захоронения и обеспечивающих поддержание низкой концентрации мышьяка в среде грунтовых вод. Обоснована цель исследования, состоящая в научном обосновании перевода сульфидов мышьяка в малорастворимые соединения и разработке способа утилизации мышьяковистых кеков медно-цинковых производств. Определены задачи для достижения цели.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования, описаны методики экспериментов, данные о структуре и фазовом составе исследуемых объектов.

Наряду с описанными выше методами исследования для характеристики токсичности отходов использована методика тестирования Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), разработанная Агентством по охране окружающей среды США (EPA). Метод основан на выщелачивании твердого образца в условиях, имитирующих нахождение его в отвалах. Основным показателем является содержание токсичного элемента в растворе после выщелачивания,

которое сопоставляли со списком, представленным ЕРА. В настоящее время пороговая концентрация TCLP для мышьяка составляет 5 мг/дм³. Если результаты TCLP ниже максимального уровня загрязнения, то отходы могут быть захоронены как обычные.

Методологическая особенность работы состоит в последовательном усложнении состава образцов от природных сульфидных минералов мышьяка к промышленному объекту – сульфидно-мышьяковистому кеку ОАО «СУМЗ» (таблица 1). Из минералов были выбраны аурипигменты Сендученского месторождения, Восточная Якутия (1) и Эльбрусского рудника, Северный Кавказ (3), и реальгар (2) месторождения КНР (рисунок 1). Образцы аурипигментов различались содержанием примесей Ca, Si и Fe.

Таблица 1 – Состав исходных образцов

| Объект | Химический состав, % | | | | | |
|------------------------|----------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| | As | S | O | Pb | Zn | Cu |
| Аурипигмент Якутия (1) | 58,5 | 32,8 | 6,5 | - | - | - |
| Реальгар (2) | 72,6 | 21,6 | 5,6 | - | - | - |
| Аурипигмент Кавказ (3) | 59,6 | 34,2 | 5,3 | - | - | - |
| Мышьяковистый кек | 55,3 | 33,6 | 7,0 | 2,6 | 0,6 | 0,1 |



Рисунок 1 – Минералы мышьяка

Аурипигмент (1), по данным РФА (рисунок 2), представлен сульфидом мышьяка As_2S_3 , имеет кристаллическую решетку моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,455 \text{ \AA}$; $b = 9,599 \text{ \AA}$, $c = 4,245 \text{ \AA}$; $V = 466,816 \text{ \AA}^3$, близкими к справочным. Его фазовый состав при температурах 25 – 250 °С остается практически постоянным, выдержка при 250 °С приводит к появлению As_4O_6 и нагрев до 300 °С ведет к оплавлению образца. Дифференциально сканирующей калориметрией при нагреве до 300 °С не выявлено каких-либо фазовых превращений. Аурипигмент (3), по данным РФА представленный также сульфидом мышьяка As_2S_3 , идентичен минералу (1).

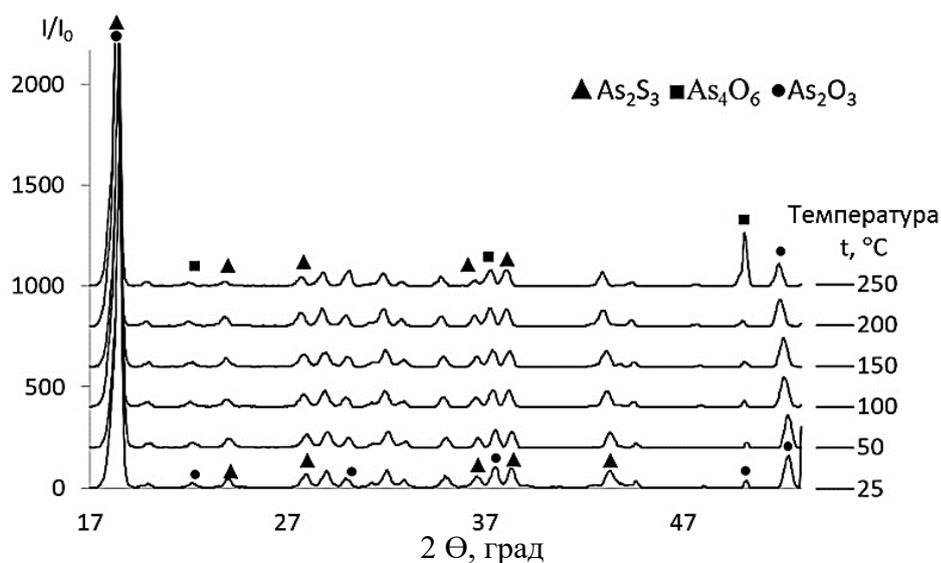


Рисунок 2 – Дифрактограммы аурипигмента (1) при нагреве на воздухе

Минерал реальгар (2), по данным РФА (рисунок 3а), представленный сульфидом α - As_4S_4 , имеет кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,849(3) \text{ \AA}$; $b = 9,465(4) \text{ \AA}$, $c = 8,912(8) \text{ \AA}$; $V = 815,727 \text{ \AA}^3$, близкими к справочным. Исходя из данных РФА, при нагреве реальгара выше $150 \text{ }^\circ\text{C}$ обнаружено промежуточное соединение – сульфид As_8S_9 с параметрами ячейки, близкими к α - As_4S_4 , и зафиксирован фазовый переход α - As_4S_4 в β – модификацию. На термограмме (рисунок 3б) эффект при $134/147 \text{ }^\circ\text{C}$ связан со структурными превращениями политипов сульфида мышьяка. Эндотермические эффекты (начало/экстремум) при $194/200$ и $240/278 \text{ }^\circ\text{C}$ указывают соответственно на полиморфный фазовый переход α - As_4S_4 в β - модификацию и плавление фазы β - As_4S_4 .

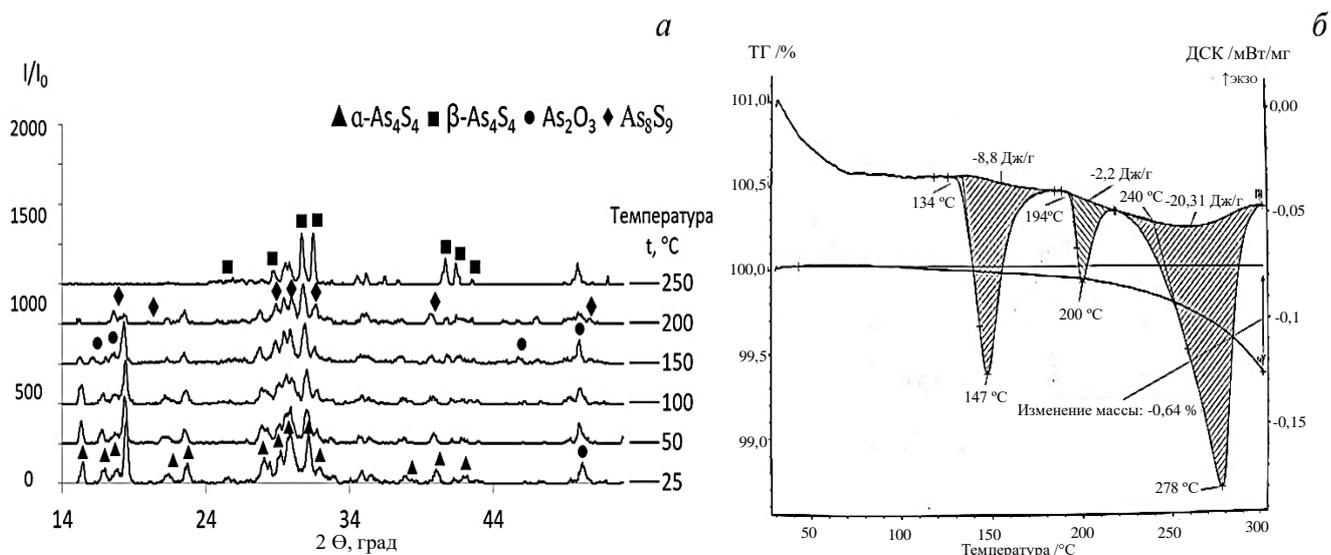


Рисунок 3 – Дифрактограммы реальгара (2) при нагреве на воздухе (а) и его термограмма при нагреве ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в токе аргона (б)

Сульфидно-мышьяковистый кек ОАО «СУМЗ», содержащий, кроме основных элементов, примеси Pb, Cu, Zn, Cd и др., по результатам РФА (рисунок 4а) представлен рентгеноаморфным дисперсным сульфидом мышьяка As_2S_3 . Выявлены рефлексы сульфата свинца – $PbSO_4$ и оксида мышьяка – As_2O_3 . Анализ шлифа кека под микроскопом показал, что он представлен агрегатами As_2S_3 размером 0,3–1,5 мкм, с включениями $PbSO_4$. На поверхности частиц отмечаются новообразованные кристаллы Na_2SO_4 , $ZnSO_4$ и, в меньшей степени, $CaSO_4$. Зафиксированы новообразованные кристаллы As_2O_3 размером ~ 0,05 мм. Состав мышьяковистого кека уточнен рентгеноспектральным микроанализом. По данным РСМА (рисунок 4б), в кеке выявлены индивидуальные сульфиды цинка и свинца. В точках локального зондирования установлены фазы, характеризующие агрегаты сложного состава, содержащие сульфиды железа и свинца, мышьяк, цинк, медь, оксид кремния и др. Частично проба представлена нестехиометрическими оксидами мышьяка с незначительными включениями сульфидов мышьяка и меди. Основная часть содержит нестехиометрические сульфиды мышьяка с малыми включениями оксидов мышьяка и меди. Таким образом, различие объектов заключается в дисперсной рентгеноаморфной структуре кека и его фазовом составе, что определяет низкую химическую устойчивость и невозможность захоронения кека без предварительной обработки.

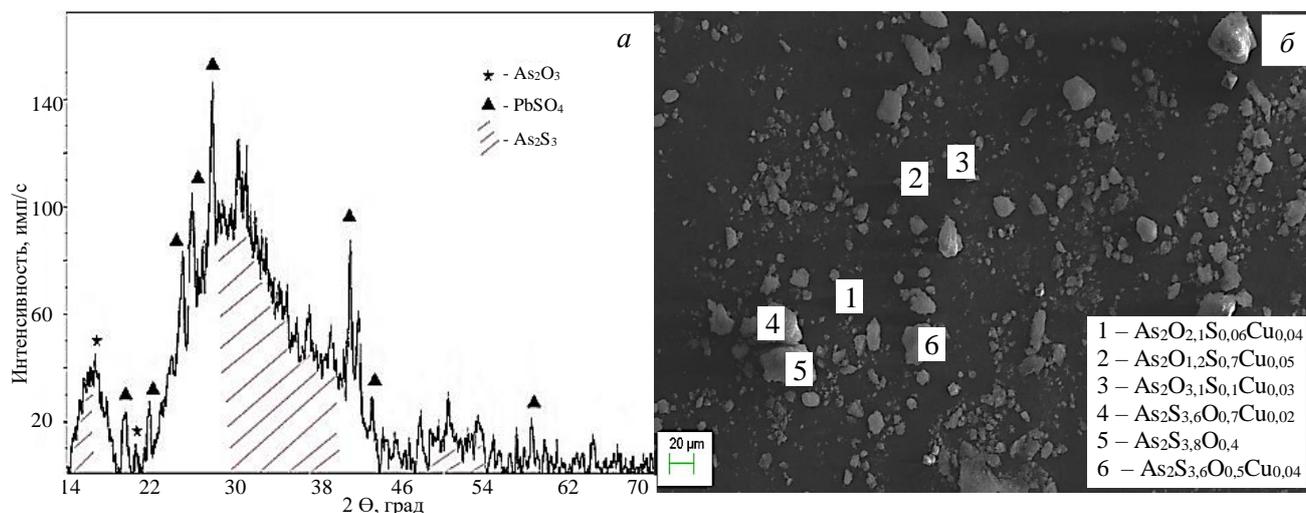


Рисунок 4 – Дифрактограмма сульфидно-мышьяковистого кека (а), его микроструктура и состав фаз в точках локального зондирования (б)

Результаты исследований свидетельствуют, что содержание кислоторастворимых форм мышьяка составляет 19166 мг/кг, водорастворимых форм – 132 мг/кг. В водной вытяжке содержится, мг/дм³: 170 As, 1200 S, а также 150 Zn и 3,1 Pb. В буферном растворе (по методике TCLP) растворимость мышьяка увеличилась в 2 раза. Полученные данные многократно превышают ПДК. Иначе ведут себя природные минералы. Результаты исследования токсичности (таблица 2) показали их незначительную растворимость, концентрация мышьяка в растворе близка к пороговой.

Таблица 2 – Растворимость мышьяковистого кека и природных минералов

| Объект исследования | Концентрация в растворе, мг/дм ³ | | | |
|---------------------|---------------------------------------------|------|-----|-----|
| | As | S | Zn | Pb |
| Мышьяковистый кек | 334 | 1240 | 150 | 3,1 |
| Аурипигмент (1) | 6,08 | 1,29 | - | - |
| Реальгар (2) | 24,61 | 1,94 | - | - |
| Аурипигмент (3) | 29,45 | 2,82 | - | - |

В третьей главе с целью обоснования выбора в качестве объекта исследования масштабного мышьяковистого продукта - кека, приведены результаты распределения примесных элементов As и Sb (попутно) по продуктам переработки сульфидных медных концентратов по схеме, включающей автогенную плавку в печи Ванюкова (ПР), конвертирование штейна и флотационное обеднение шлаков.

Составлены системы балансовых уравнений по Fe, Cu As и Sb, предложена балансовая методика оценки и определено их распределение между штейном, шлаком и пылью. Для оценки распределения примесей по продуктам технологической схемы использовали данные о химических составах сырья и продуктов его переработки на ОАО «СУМЗ». Приведены результаты оценки форм нахождения мышьяка и сурьмы в продуктах, их концентрирующих (пыль, шлам). Показано, что режим работы системы пылеулавливания ПВ, в частности – электрофильтра, влияет на распределение примесей между пылью и шламом сернокислотного производства. Из полученных данных следует, что повышенное содержание мышьяка имеют пыли электрофильтров (7,2 %).

Используя систему балансовых уравнений по Fe, Cu и As, определены количества штейна ($m_{шт}$), шлака ($m_{шл}$) и пыли ($m_{п}$) по переделу автогенной плавки:

$$\begin{cases} m_k \cdot C_{Cu}^k = m_{шл} \cdot C_{Cu}^{шл} + m_{шт} \cdot C_{Cu}^{шт} + m_{п} \cdot C_{Cu}^п, & (1) \\ m_k \cdot C_{Fe}^k = m_{шл} \cdot C_{Fe}^{шл} + m_{шт} \cdot C_{Fe}^{шт} + m_{п} \cdot C_{Fe}^п, & (2) \\ m_k \cdot C_{As}^k = m_{шл} \cdot C_{As}^{шл} + m_{шт} \cdot C_{As}^{шт} + m_{п} \cdot C_{As}^п + m_k \cdot C_{As}^k \cdot \gamma_{As}, & (3) \end{cases}$$

где $C_{Cu}^k, C_{Fe}^k, C_{As}^k, C_{Cu}^{шл}, C_{Fe}^{шл}, C_{As}^{шл}, C_{Cu}^{шт}, C_{Fe}^{шт}, C_{As}^{шт}, C_{Cu}^п, C_{Fe}^п, C_{As}^п$ - содержания элементов в концентрате (C^k), шлаке ($C^{шл}$), штейне ($C^{шт}$) и пыли ($C^п$);

$m_k, m_{шл}, m_{шт}, m_{п}$ – масса концентрата, шлака, штейна и пыли;

γ_{As} -доля мышьяка, перешедшего с газом в сернокислотное отделение.

Аналогичные балансы составлены для переделов конвертирования и флотации шлаков. Из полученных данных определено распределение мышьяка по продуктам переработки медных концентратов (рисунок 5). Установлено, что мышьяк, в сравнении с сурьмой, в большей мере остается в газах пылегазоочистки печей ПВ. С пылью уходит 35 % мышьяка, а в газы, поступающие на производство серной кислоты, его переходит до 40 %. Это связано с низкими температурами возгонки соединений мышьяка, следствием чего является

образование большого количества мелкодисперсного сульфидно-мышьяковистого шлама при очистке серной кислоты.

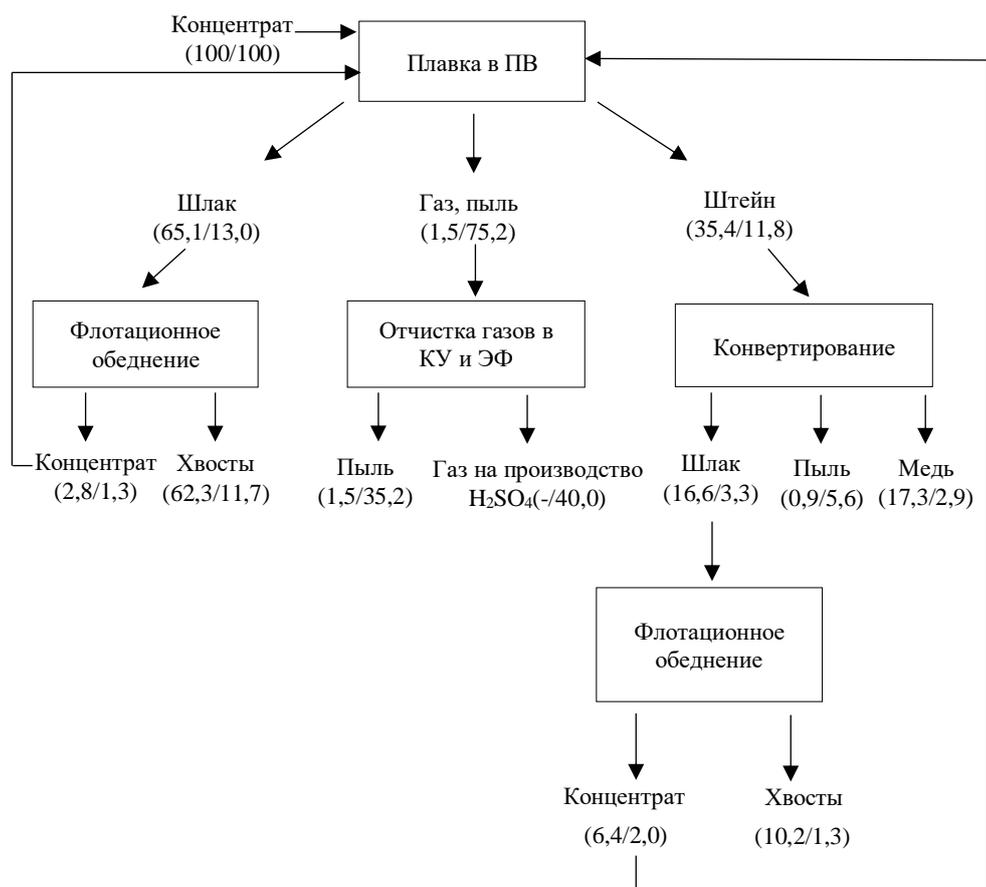


Рисунок 5 – Распределение мышьяка по продуктам переработки медного концентрата (масса продукта / распределение мышьяка, %)

Таким образом, сульфидно-мышьяковистый кек, выделенный в ходе очистки сернокислотных промывных растворов, концентрирует до 40 % мышьяка и нуждается в переработке для возможности его захоронения.

В четвертой главе приведены результаты термодинамического моделирования фазообразования при термообработке сульфидно-мышьяковистого кека и его смесей с элементной серой и железом, выполненного с целью предварительного выбора режимов переработки кека. ТДМ выполнено на 100 кг массы рабочего тела, содержащего, %: 90As₂S₃, 8,7PbSO₄, 1,3CuS, близкого к основе сульфидно-мышьяковистого кека. В рабочее тело вводили добавки элементной серы или железа.

Результаты ТДМ указывают на существенное влияние температуры на фазовый состав системы (рисунок 6). Нагрев ведет к трансформации исходных соединений, идет последовательный переход As₂S₃ в AsS, As₂S₂, As₄S₄. Сера распределяется по соединениям металлов, медь и свинец выявлены в одноименных низших сульфидах. Повышение количества As₂O₃ можно пояснить взаимодействием:



Результаты оценки особенностей фазообразования при термообработке смеси рабочего тела с элементарной серой указывают на снижение количества трисульфида мышьяка, появление и рост других сульфидов. Часть серы переходит в газовую фазу, а другая реагирует с сульфидом мышьяка по реакции:

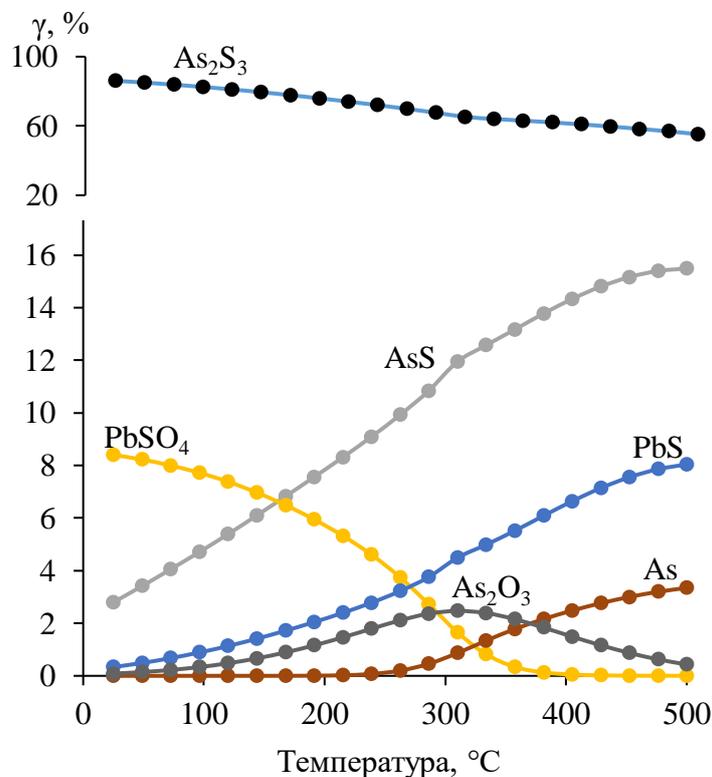


Рисунок 6 – Изменение количества равновесных фаз при нагреве сульфидно-мышьяковистого кека

По мере возрастания в шихте содержания серы до 4,5-5 % увеличивается ее возгонка до 1,2 % при одновременном снижении сульфидов мышьяка (рисунок 7).

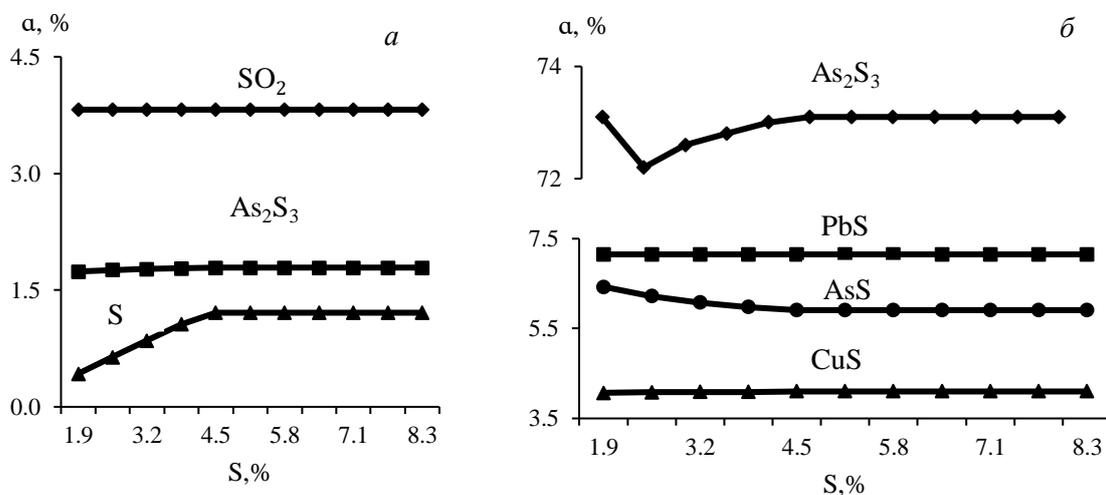


Рисунок 7 – Степень перехода соединений серы и мышьяка в продукты плавки: возгоны (а) и спек (б) в зависимости от добавки серы (420 °C)

Повышение температуры в интервале 340-480 °С (рисунок 8) существенно влияет на возгонку сульфида мышьяка (до 4,5 %) и серы, при этом снижается доля сульфидов мышьяка (с 75 до 68 %).

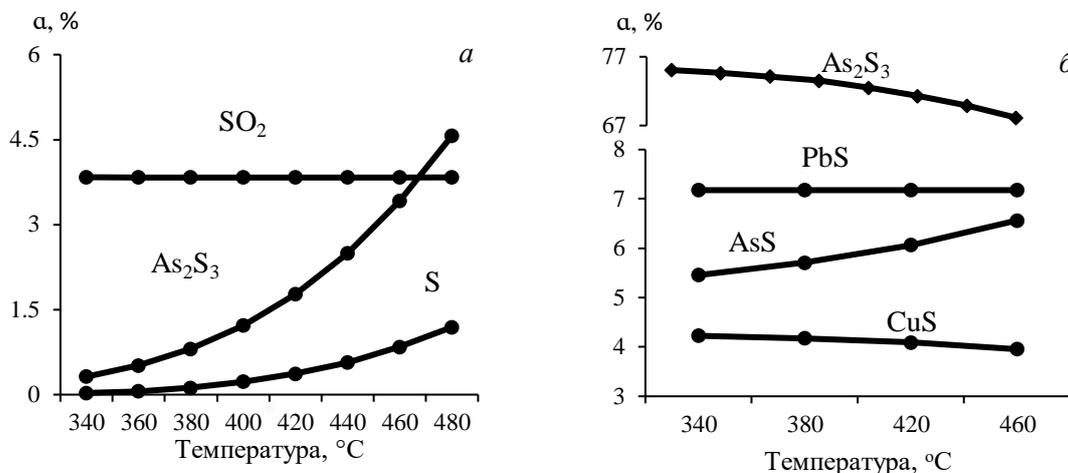


Рисунок 8 – Степень перехода соединений серы и мышьяка в продукты плавки: возгоны (а) и спек (б) в зависимости от температуры (3,2 % S)

Установлена зависимость степени превращения сульфида мышьяка от составляющих мышьяковистого кека. С ростом содержания сульфата свинца увеличивается содержание SO_2 в газовой фазе, а так же сульфида свинца, мышьяка и меди в шпейзовой. Сульфид меди является инертным компонентом, увеличение содержания которого в исходном кеке приводит к пропорциональному росту его количества в шпейзовой фазе.

Термообработка смеси рабочего тела с железом, по результатам ТДМ, приводит к образованию вторичных сульфидов (рисунок 9). Некоторые из вероятных взаимодействий имеют вид:

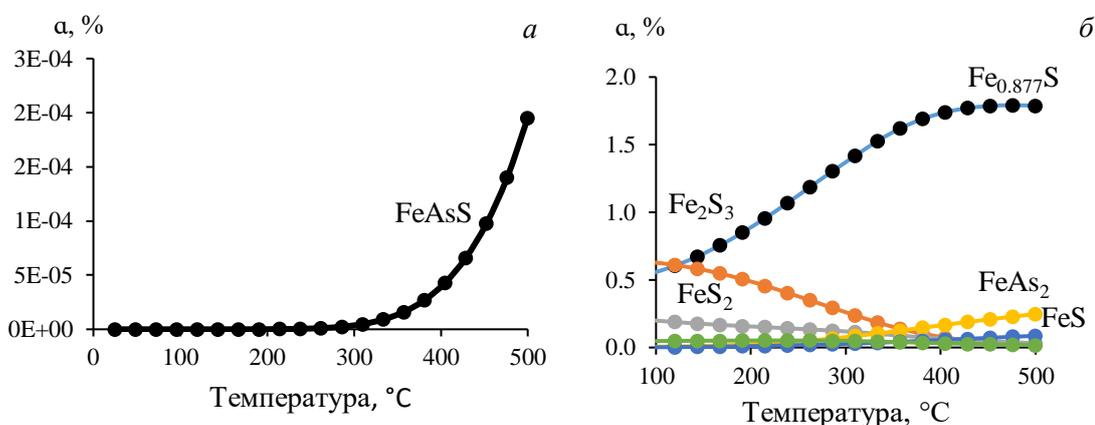


Рисунок 9 – Межфазное распределение серы и мышьяка при сплавлении кека с добавками железа

Количества соединений FeAs_2 , FeS и AsS к температурам 400-450 °С увеличиваются, но в большей степени образуется нестехиометрический сульфид $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$. Наряду с описанным, взаимодействие железа с сульфидом мышьяка может протекать с образованием арсенопирита AsFeS , количество которого зависит от расхода железа.

Формы существования мышьяка влияют на его мобильность, биодоступность и токсичность в водных системах. Построенные диаграммы Eh–pH для систем $\text{As-H}_2\text{O}$ и $\text{As-S-Fe-H}_2\text{O}$ показали (рисунок 10) вероятные формы существования соединений мышьяка в разных средах.

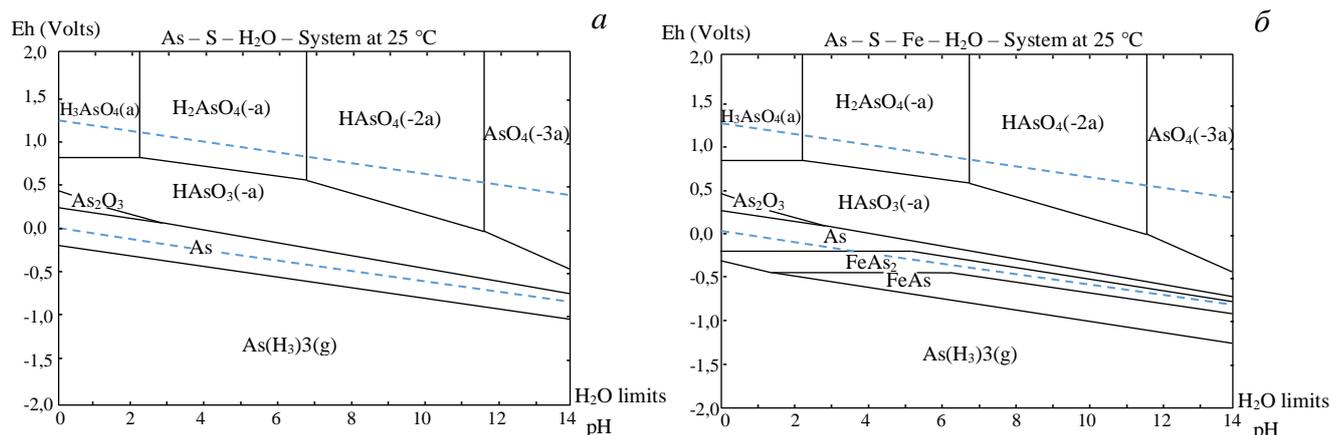


Рисунок 10 – Диаграммы Пурбэ систем $\text{As-S-H}_2\text{O}$ (а) и $\text{As-S-Fe-H}_2\text{O}$ (б)

Преобладающими миграционными формами мышьяка в природных водах являются мышьяковая (H_3AsO_3), мышьяковистая (H_3AsO_4) и тиомышьяковистая HAsS_2 кислоты, а также продукты их диссоциации. При добавке к системе железа (диаграмма 10б) в растворе преобладают поля арсенатов, в равновесии с гематитом или скородитом. При понижении ОВП преобладающими формами становятся арсениты и $\text{Fe} (2+)$, а устойчивыми твердыми фазами – аурипигмент, затем реальгар (в кислой среде) и магнетит (в щелочной среде).

Таким образом, проведенные исследования позволяют подобрать оптимальный состав шихты и температуру спекания кека с элементной серой и железом. Введение в шихту элементной серы (~6 %) позволяет количественно связать мышьяк в малорастворимое нетоксичное соединение. Добавление железа (~14 масс. %), приводит к трансформации мышьяксодержащих фаз кека в арсениды и арсенопирит – минеральные формы, соответствующие критериям химической инертности.

В пятой главе представлены результаты экспериментального изучения процесса термообработки мышьяковистого кека с добавками элементной серы и железа.

Изучены состав (таблица 3) и структура сплавов кека с элементной серой. После сплавления кек приобретает компактный вид и переходит в стеклообразное состояние (рисунок 11). Основные рефлекссы на рентгенограммах не изменили своего положения и интенсивности по сравнению с исходным образцом, что свидетельствует о присутствии рентгеноаморфной

фазы (рисунок 12). В образцах сплава, методом РСМА, выявлены фазы нестехиометрического сульфида мышьяка $As_2S_{4,6}$ и сульфата свинца, в т.ч. нестехиометрического состава (рисунок 13). Появление сульфида $As_2S_{4,6}$, близкого к стехиометрическому As_2S_5 , обосновано взаимодействием серы с исходным As_2S_3 (по реакции 5) и согласуется с результатами ТДМ.

Проверка сплавов на токсичность по методике TCLP показала (таблица 3), что небольшая добавка серы (5 %) снижает растворимость мышьяка на порядок, а увеличение серы до 20 % снижает вымывание мышьяка до концентраций, ниже пороговой ($3,7 - 3,3 \text{ мг/дм}^3$), что позволяет проводить захоронение сплавов без специальных мероприятий.

Таблица 3 – Результаты сплавления кека с элементарной серой

| Добавка серы, % | Состав сплава, % | | Концентрация в растворе, мг/дм^3 | |
|-----------------|------------------|------|-------------------------------------------|------|
| | As | S | As | S |
| 0 | 44,3 | 37,7 | 70 | 117 |
| 5 | 41,3 | 46,8 | 7,2 | 51,2 |
| 20 | 36,6 | 54,9 | 3,7 | 52,9 |
| 40 | 33,2 | 57,6 | 3,6 | 54,7 |
| 50 | 29,9 | 60,2 | 3,3 | 52,1 |

Таким образом, сплавление кека с добавкой элементарной серы обеспечивает его компактирование и стеклование. Высокая химическая устойчивость продукта подтверждается результатами выщелачивания при анализе на токсичность, показатели которого близки к данным, полученным для природных минералов – аурипигмента и реальгара.

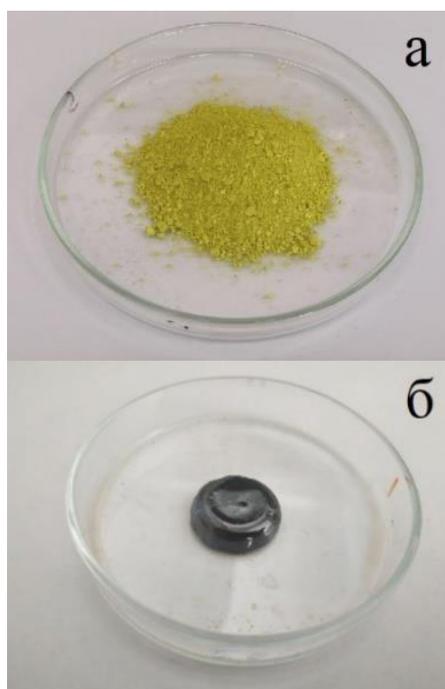


Рисунок 11 – Вид кека до (а) и после (б) сплавления с серой ($420 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 % S)

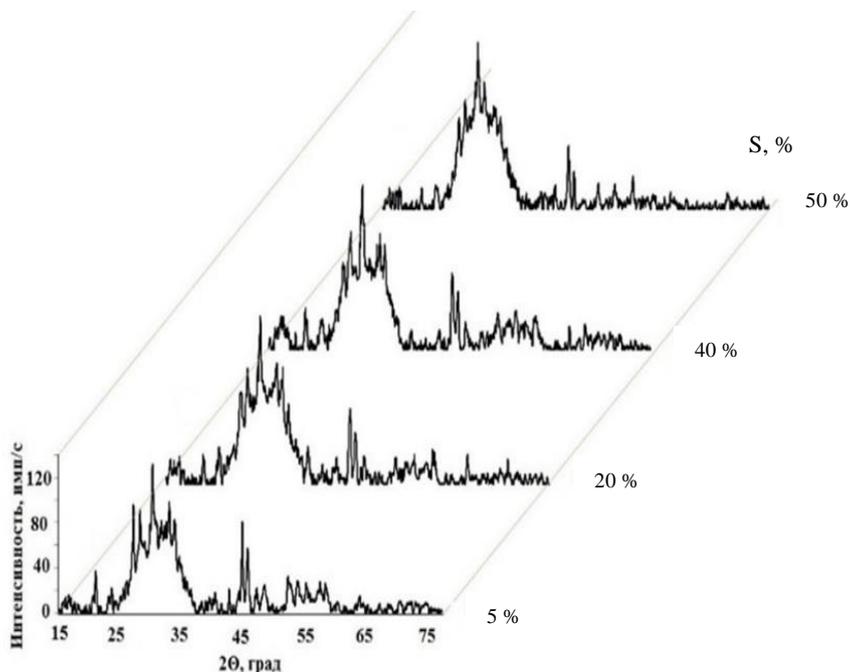
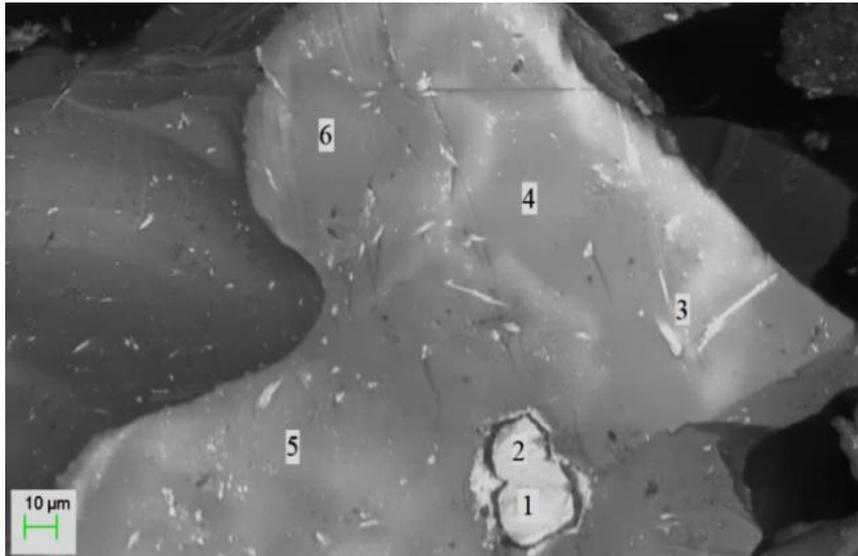


Рисунок 12 – Рентгенограммы сплавов кека с элементарной серой ($420 \text{ }^\circ\text{C}$)



- 1 – $\text{PbS}_{1,3}\text{O}_{3,3}$
- 2 – $\text{PbS}_{1,2}\text{O}_{6,6}$
- 3 – $\text{As}_2\text{S}_{4,6}$
- 4 – $\text{As}_2\text{S}_{4,6}$
- 5 – $\text{As}_2\text{S}_{4,6}$
- 6 – $\text{As}_2\text{S}_{4,6}$

Рисунок 13 – Состав фаз сплава с серой в точках зондирования

Эксперименты по сплавлению кека с добавкой железа, выполненные в интервале температур 370-500 °С, показали, что для предупреждения потерь сульфида мышьяка с возгонами термообработку следует осуществлять при температурах 400-440 °С. Растворимость мышьяка в продукте сплавления (при расходе железа 60-80 %) по сравнению с исходным кеком снижается на порядок (с 340 до 35-40 мг/дм³).

Изучены состав и структура сплавов кека с железом. После сплавления продукт остается в рыхлом состоянии, имеются лишь отдельные спекшиеся участки. Согласно РФА (рисунок 14), в продукте присутствует рентгеноаморфная фаза (гало в области углов (2θ) 14–18 и 26–40°). Также выявлены рефлексы сульфидов As_4S_4 и FeAsS , сульфата свинца – PbSO_4 и оксида мышьяка As_4O_6 .

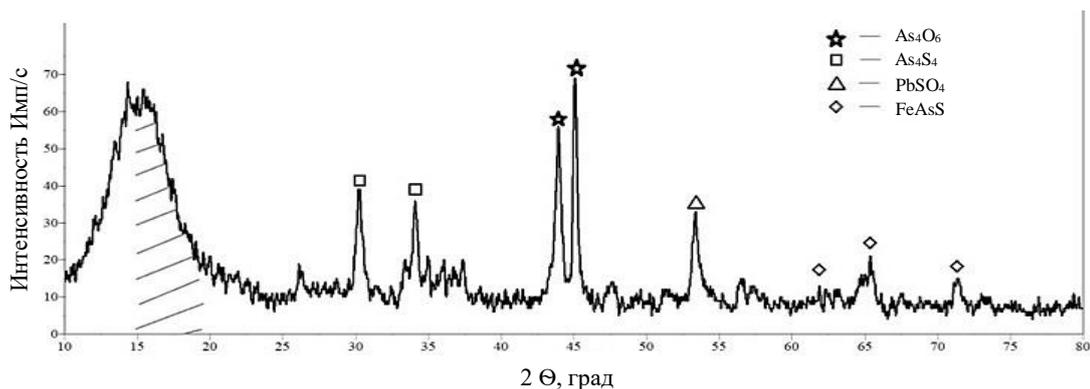
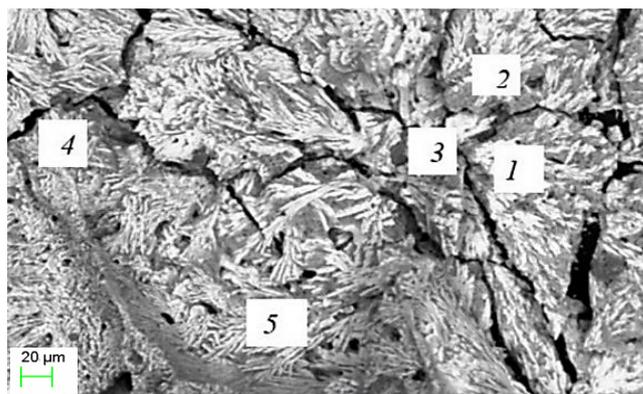


Рисунок 14 – Рентгенограмма продукта сплавления кека с железом

По данным РСМА (рисунок 15), в продуктах сплавления выявлены новые соединения переменного состава: сульфиды свинца и железа вида Fe_xS_y , где $x = 1-2$, $y = 1-3$; сульфиды мышьяка As_mS_n , где m и n варьируются от 1 до 4, оксисульфиды железа и серы вида FeS_2O_4 , FeS_3O_5 и мышьяка и серы вида $\text{As}_2\text{S}_2\text{O}_5$, арсенаты Fe_pAs_q , где p и q изменяются в пределах 1–2, арсенипириты

FeAsS_z , где $z = 1-4$. Обнаружено также кислородное соединение FeAsO_4 , одно из самых устойчивых соединений мышьяка. Состав продуктов меняется в широких пределах. Образование труднорастворимых соединений мышьяка (арсенипириты, FeAsO_3 , FeAsO_4 и др.) при сплавлении кека с железом может способствовать снижению его растворимости и переводу кека из категории опасных отходов в разряд неопасных.

Полученные сплавы подвергли проверке на токсичность по методике TCLP. Концентрация мышьяка в растворах выщелачивания остается на уровне 20–30 мг/л, что превышает его пороговую величину.



- 1 – PbAsS_3O_3
- 2 – FeAsS , PbS
- 3 – FeS
- 4 – As_2S_7 , PbFeO_6
- 5 – AsS_4O_9

Рисунок 15 – Микроструктура продукта сплавления кека с железом и состав фаз в точках локального зондирования

Таким образом, растворимость продуктов сплавления кека с железом снизилась в 10–15 раз по сравнению с исходным кеком, но имеет величину выше пороговой концентрации. Поэтому железосодержащие реагенты не могут быть рекомендованы для технологии утилизации мышьяковистого кека путем перевода в малорастворимые соединения.

В шестой главе представлено обоснование технологической схемы утилизации мышьяковистого кека от переработки медно-цинковых концентратов путем перевода мышьяка в малорастворимые соединения и приведен расчет предотвращенного экологического ущерба

Для сопоставительного анализа и оптимизации условий сплавления мышьяковистого кека с добавками элементной серы применен метод компьютерного моделирования с использованием стандартных программных пакетов «Mathcad», выведены регрессионные уравнения – полиномы первой и второй степеней, отражающие зависимость основных показателей (Y_i) от величины параметров (X_j).

Проведенными исследованиями установлено, что на величину концентрации мышьяка при выщелачивании влияют: содержание элементной серы в исходной шихте $X_1 = \text{S/As}$ - удельный расход элементной серы; X_2 – температура сплавления; X_3 – продолжительность процесса (Таблица 4).

Полученные экспериментальные данные выразили в виде полиномиальных функций (2D) в координатах « $Y_{(i)} - (X_i)$ ». Критерием оценки

адекватности полученных полиномиальных функций является величина достоверности аппроксимации $R_{(i)}^2$ (уравнения 11-13).

$$Y_{(1)} = 0,0975x_1^2 - 1,4027x_1 + 8,2123; R_{(1)}^2 = 0,947 \quad (11)$$

$$Y_{(2)} = 16,516x_1^2 - 142,06x_1 + 308,66; R_{(1)}^2 = 0,991 \quad (12)$$

$$Y_{(3)} = -0,6113x_1^2 + 0,472x_1 + 9,6779; R_{(1)}^2 = 0,999 \quad (13)$$

Таблица 4 – Влияние X_1 – X_3 на степень связывания мышьяка с серой Y_1

| $X_1 \cdot 10^1, \%$ | $X_2 \cdot 10^{-2}, ^\circ\text{C}$ | $X_3, \text{ час}$ | $Y_1 \cdot 10^{-1}, \%$ | |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------|-----|
| 0,91 | 4,0 | 2,5 | 7,20 | |
| 1,82 | | | 6,00 | |
| 3,64 | | | 3,80 | |
| 5,46 | | | 3,70 | |
| 7,28 | | | 3,58 | |
| 9,1 | | | 3,26 | |
| 2,1 | 3,7 | 2,5 | 9,3 | |
| | 3,9 | | 5,5 | |
| | 4,1 | | 3,9 | |
| | 4,3 | | 3,35 | |
| | 4,4 | | 3,5 | |
| | 4,5 | | 3,63 | |
| | 4,0 | 4,0 | 0,5 | 9,8 |
| | | | 1,0 | 9,5 |
| | | | 1,5 | 9 |
| | | | 2,0 | 8,1 |
| 2,6 | | | 6,9 | |
| | | 3,5 | 3,8 | |

Затем представили зависимость переменной $Y_{(i,j)}$, как функции 3D двух одновременно изменяющихся параметров X_i, X_j (уравнение 14, рисунок 16):

$$Y_{(i,j)} = Y_{3D} = f(X_i, X_j) = a_{00} + a_{i0}X_i + a_{0j}X_j + a_{ij}X_iX_j + b_{i0}X_i^2 + b_{0j}X_j^2. \quad (14)$$

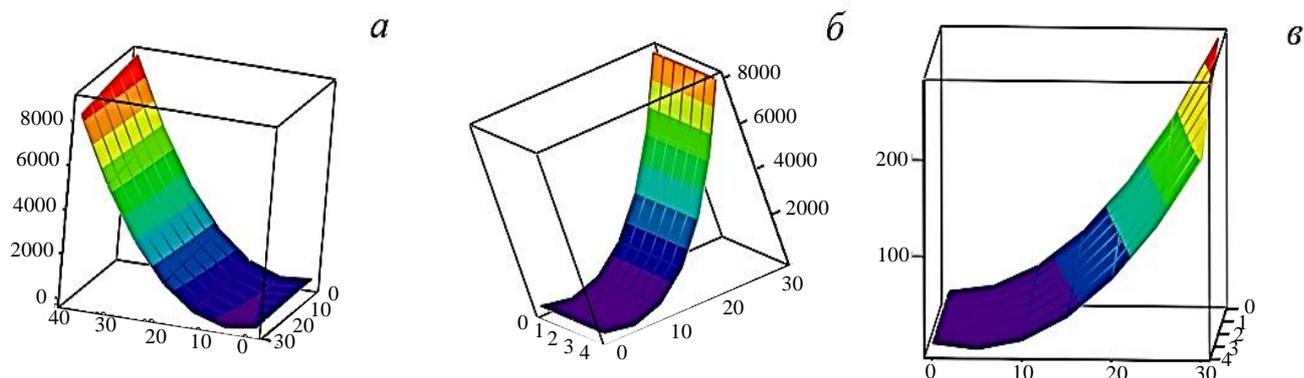


Рисунок 16 – Зависимость величины функций 3D: $Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j)$, от значений параметров X_i, X_j : 1,2 (а); 1,3 (б); 2,3 (в)

По итогам моделирования было установлено, что выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей $Y_{(1)3D} = f(X_i, X_j)$ закономерности соответствуют физической модели процесса связывания мышьяка, а именно: при

увеличении удельного расхода элементарной серы, при возрастании температуры до точки плавления реакционной смеси и продолжительности процесса взаимодействия возрастает степень связывания мышьяка. Обоснована технология утилизации мышьяковистых кеков путем связывания мышьяка в малорастворимые соединения при термообработке с добавками элементарной серы. Рекомендован оптимальный режим: расход элементарной серы – 20 % от массы кека, температура сплавления – 420 °С, продолжительность – 2,5 ч.

Полученные данные, а также результаты экспериментального моделирования приняты в качестве базовых для технологической схемы утилизации мышьяковистых кеков, включающей сушку кека, смешивание с элементарной серой, сплавление смеси и очистку газов (рисунок 17).

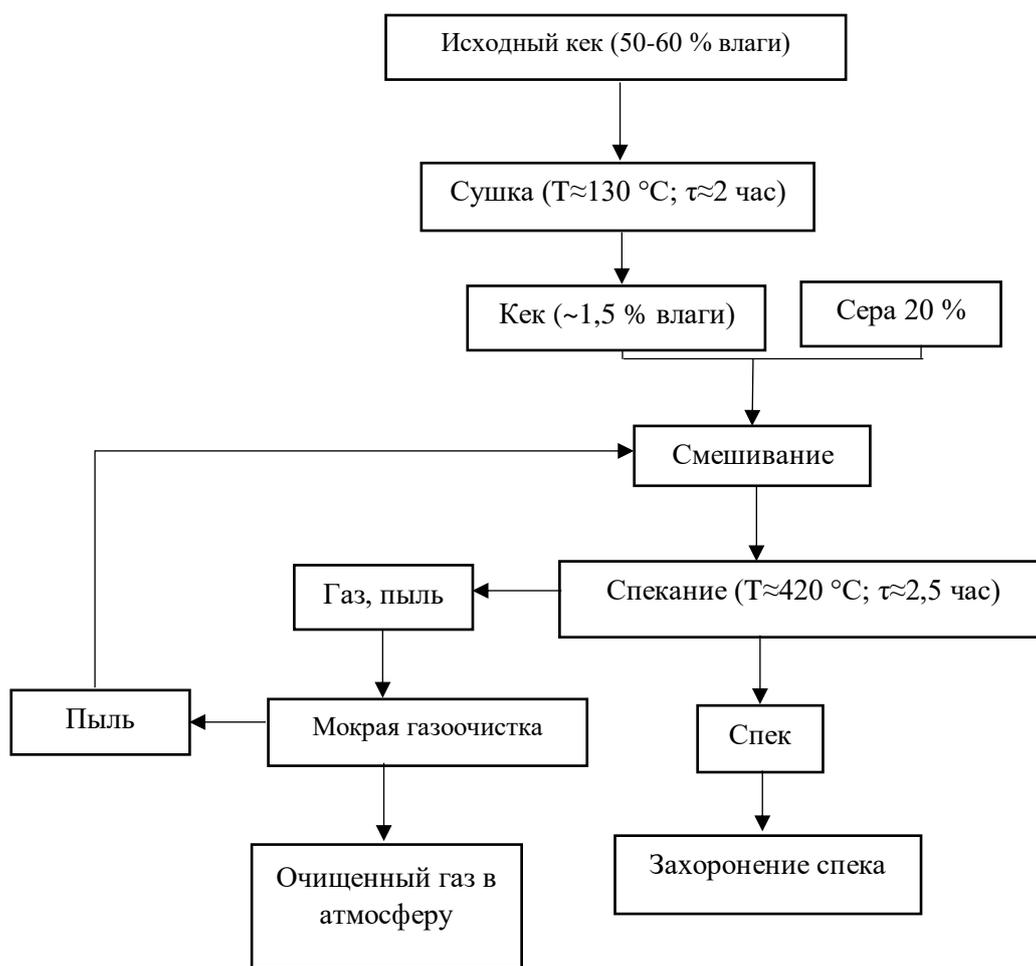


Рисунок 17 – Технологическая схема утилизации мышьяковистого кека

Технология позволяет получать продукт, пригодный для захоронения или длительного хранения. Приведена аппаратурная схема процесса, выполнен расчет основного технологического оборудования и материальный баланс процесса.

Ориентировочная оценка по методике Госкомэкологии РФ (от 09.03.1999г.) показала, что сумма предотвращённого ущерба от сброса водорастворимых форм мышьяка в водоёмы может составить не менее 400 млн. руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлено перспективное направление утилизации мышьяковистых кеков путем перевода в малорастворимые соединения в компактных формах, пригодные для захоронения или длительного хранения и обеспечивающие поддержание в водной среде концентрации мышьяка не выше рекомендованного уровня.

2. Методом высокотемпературного рентгенофазового анализа и РСМА определены термические свойства наиболее распространенных сульфидных минералов мышьяка и промышленного мышьяковистого кека ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», содержащего 55,3 % As и 33,6 % S и примеси Pb, Cu, Zn, Cd.

Показано, что природный аурипигмент представлен сульфидом As_2S_3 , который при нагреве до 250 °С частично окисляется до оксида As_4O_6 с анизотропным расширением кристаллической решетки. Реальгар соответствует формуле $\alpha-As_4S_4$. При температуре выше 150 °С обнаружен нестехиометрический сульфид As_8S_9 , при дальнейшем нагреве зафиксирован фазовый переход $\alpha-As_4S_4 \rightarrow \beta$ -модификацию As_4S_4 .

В составе мышьяковистого кека выявлены рентгеноаморфный дисперсный сульфид мышьяка As_2S_3 , нестехиометрические сульфиды мышьяка вида As_2S_x , где $x = 3,1-3,8$, и включения оксидов мышьяка и меди.

3. Предложена балансовая методика оценки распределения примесных элементов мышьяка и сурьмы для схемы, включающей автогенную плавку сульфидных концентратов, конвертирование штейна и флотационное обеднение шлаков, по получаемым продуктам. Показано, что режим работы системы пылеулавливания ПВ влияет на распределение примесей. Мышьяк, в сравнении с сурьмой, в большей мере остается в газах пыле-газоочистки печей ПВ и переходит в сернокислотное отделение. Следствием является образование большого количества сульфидного мышьяковистого шлама (As_2S_3), выделяемого при очистке серной кислоты.

4. Методами термодинамического моделирования оценены равновесные составы фаз, образующихся при нагреве мышьяковистого кека, его взаимодействии с углеродом, элементной серой и железом. Использование балансового расчета многокомпонентных составов равновесия в гетерофазной системе «газ–жидкость–твердое» позволяет оптимизировать предварительный состав исходной шихты (1,9-5,8 % S и 3,4-14,5 % Fe) и сократить содержание вводимых добавок.

Построены диаграммы Eh–pH для систем As–S–H₂O и As–S–Fe–H₂O, на которых представлены формы существования мышьяка в разных средах. Приведенные данные подтверждают необходимость перевода мышьяка в малорастворимые химически инертные соединения с целью сокращения его поступления в гидросферу до экологически приемлемого уровня.

5. Разработаны адекватные математические модели с использованием значений параметров системы (удельный расход связующего компонента - элементная сера и железо, температура и продолжительность взаимодействия)

для обоснования и оптимизации технологии утилизации мышьяковистых кеков. Определены частные зависимости степени связывания мышьяка в малорастворимые соединения от параметров процесса сплавления. Оптимальные результаты получены при сплавлении кека с добавкой элементной серы (20 % от его массы) при 420 °С в течение 2,5 ч.

6. Сплавление мышьяковистого кека с элементной серой приводит к образованию малотоксичных, однородных, обладающих компактной формой стекловидных нестехиометрических сульфидов с формулой $As_2S_{4,6}$, сульфата свинца и значительных количеств рентгеноаморфной фазы.

7. Высокая химическая устойчивость стеклообразных сульфидов мышьяка подтверждена результатами теста по методике TCLP. Показано, что продукты сплавления имеют в 100 раз меньшую растворимость в сравнении с исходным кеком и в 10 раз меньшую растворимость по отношению к природным аурипигменту и реальгару. Достижение растворимости мышьяка в сплаве ниже пороговой концентрации (5 мг/дм³) позволяет рекомендовать утилизацию мышьяковистого кека путем перевода в малорастворимые соединения способом сплавления с элементной серой. Продукты сплавления относятся к неопасным отходам и пригодны для длительного хранения.

8. Изучены состав и структура продуктов сплавления мышьяковистого кека с железным порошком. В образцах выявлены новые соединения переменного состава: арсениды и сульфиды железа, сульфиды мышьяка и арсениды. Исследования показали, что продукты обладают растворимостью в 10-15 раз меньшей, чем соединения мышьяка в исходном кеке, но выше пороговой концентрации по методике TCLP. В связи с этим сплавление с железным порошком пока не может быть рекомендовано к практическому использованию для утилизации мышьяковистых кеков.

9. Предложена технологическая схема утилизации мышьяковистых кеков, включающая подготовку шихты, сплавление с элементной серой и очистку газов. Рассчитан материальный баланс технологии. Приведена аппаратная схема и выполнен расчет основного оборудования. По результатам ориентировочной оценки показано, что при внедрении технологии сумма предотвращённого экологического ущерба от сброса водорастворимых форм мышьяка в водоёмы составит не менее 400 млн. руб. в год.

Результаты представленной работы могут быть использованы при разработке научно-технической документации и технологических решений по утилизации токсичных мышьяксодержащих отходов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

1. Изучение применимости предлагаемого способа для утилизации мышьяковистых отходов разных составов, комбинирование технологий для утилизации и захоронения кеков.

2. Реализация технологии утилизации кека в промышленном масштабе, подтверждение возможности осуществления и экономической рентабельности представленных научных и технологических решений.

3. Исследование других эффективных технологий, позволяющих уменьшить токсичность мышьяковистых отходов путем перевода в малорастворимые соединения для их захоронения или длительного хранения.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК:

1. Селиванов, Е.Н. Структура сульфидно-мышьяковистого кека и растворимость его сплавов с серой / Е.Н. Селиванов, Д.О. Новиков, Л.И. Галкова // *Металлург.* – 2021. – № 2. – С. 85-90.

2. Селиванов, Е.Н. Распределение мышьяка по продуктам пирометаллургической переработки медно-цинкового концентрата / Е.Н. Селиванов, Д.О. Новиков, В.В. Беляков, Г.В. Скопов. // *Цветные металлы.* – 2020. – № 1. – С. 14-18.

3. Селиванов, Е.Н. Распределение сурьмы в продуктах металлургической переработки медно-цинкового концентрата / Е.Н., Селиванов, Д.О. Новиков В.В. Беляев // *Металлург.* – 2019. – № 6. – С. 78-81.

Другие публикации:

4. Новиков, Д.О. Состав и свойства сульфидно-мышьяковистого кека. / Д.О. Новиков, Е.Н. Селиванов, Л.И. Галкова // V конференция с международным участием и школой молодых учёных «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 6-9 октября, 2020. – Екатеринбург, 2020. – С. 528-531.

5. Новиков, Д.О. Современные методы захоронения мышьяка и его соединений / Д.О. Новиков, Е.Н. Селиванов // XXIII Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы экологии», посвященная 150-летию со дня открытия периодической таблицы Менделеева, 15 октября, 2019. – Тула, 2019. – С. 76-80.

6. Selivanov, E.N. Arsenic in chemical and metallurgical conversions of copper-zinc concentrates / E.N. Selivanov, D.O. Novikov, V.V. Belyaev, G.V. Skopov // IV Congress «Fundamental Research and Applied Developing of Recycling and Utilization Processes of Technogenic Formations». Ser. «KnE Materials Sciences». – 2020. – С. 446-450.

7. Новиков, Д.О. Фазовые переходы природных сульфидов мышьяка при нагреве / Д.О. Новиков, Е.Н. Селиванов, Л.И. Галкова, С.М. Пикалов, Г.И. Мальцев // V конгресс с международным участием и научно-техническая конференция молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований», 23-26 ноября, 2021. – Екатеринбург, 2021. – С. 54-56.

